

001597017

WPI Acc No: 1976-31422X/ 197617

Antistatic thermoplastic polymers - contg water insol salt of pyrazole
deriv

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| SU 448199 | A | 19751028 | | | | 197617 B |

Priority Applications (No Type Date): SU 1895879 A 19730316

Abstract (Basic): SU 448199 A

The salt of an N-heterocycli compd. of formula (I):- (where R1 is 1-5C alkyl or (CH₂CH₂O)_xH; R2 is 1-5C alkyl or (CH₂CH₂O)_yH; x+y = 1-50; R3 is 8-18C alkyl or naphthenyl; A-is Cl-, Br-, I-, SO₄2-, ClO₄-, CH₃SO₄-, NO₃-8 (CH₃)₂PO₄-, C₆H₅SO₃-, or an acyl gp. OCO(CH₂)_nCH₃ where n is 0-16).

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 448199

THE BRITISH LIBRARY

26 MAR 1976

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(51) М. Кл. С 08f 47/22
С 08k 1/52
С 09k 3/16

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 16.03.73 (21) 1895879/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 30.10.74. Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 28.10.75

(53) УДК 678.073.04
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев, В. Н. Лагунова,
А. М. Симонов, П. П. Онищенко и Т. П. Филиппских

(71) Заявитель

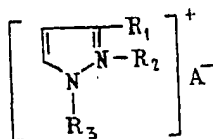
(54) СПОСОБ Понижения ЭЛЕКТРИЗУЕМОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1

Изобретение относится к способу дестатизации полимеров с помощью азотсодержащих гетероциклических соединений.

Известен способ понижения электризуемости полимеров путем нанесения на их поверхность или введения в массу солей азотсодержащих гетероциклических соединений.

С целью улучшения антистатических свойств полимеров (например, полиэтилена, полипропилена, полистирола, полибутадиенстирола, полиакрилонитрилбутадиенстирола) предложен способ понижения их электризуемости, согласно которому в качестве солей N-гетероциклических соединений применяют соли пиразолия следующей формулы



где R_1 — алкил C_1 — C_5 или $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$;
 R_2 — алкил C_1 — C_5 или $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_y\text{H}$,
($x+y=1-50$);

R_3 — C_8 — C_{18} -алкил или нафтил,
 $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-, \text{NO}_3^-,$
 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ или ацил
 $\text{OSO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, ($n=0-16$).

2

Соли пиразолия не растворяются в воде и проявляют более высокий антистатический эффект при введении в массу полиэтилена низкой и высокой плотности по сравнению с наиболее эффективными промышленными антистатиками типа алкамонов, которые растворимы в воде или смешиваются с ней ($\rho, 3,3 \cdot 10^{12}$ ом и более).

Соли пиразолия наносятся на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,1—3,0 вес. % или вводятся в массу полимеров в количестве 0,5—8,0 вес. %.

Вводят соли пиразолия в расплав полимеров обычными способами — на вальцах, в пластосмесителях типа «Бенбери» или в экструдере.

Образцы полиэтилена низкой и высокой плотности, полученные по предлагаемому способу при введении в массу полимеров солей пиразолия, обладают $\rho, 3,0 \cdot 10^9$ — $7,0 \cdot 10^{10}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют предел текучести при растяжении σ_T 115—245 кг/см², предел прочности при растяжении σ_P 125—145 кг/см² и относительное удлинение при разрыве ϵ 160—610 %.

При поверхностном нанесении солей пиразолия на полимеры ρ_s образцов составляет $6,0 \cdot 10^7$ — $9,6 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Примеры 1—6. Образцы в виде дисков из различных полимерных материалов погружают на 20 сек в раствор соли пиразолия (антистатик) в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре в вертикальном положе-

нии в течение суток. Затем определяют удельное поверхностное сопротивление (ρ_s) обработанных образцов при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

| Пример, № | Материал образца | Размеры, мм | | Антистатик | Концентрация, % | ρ_s полимера, ом |
|-----------|--------------------------------|-------------|---------|---|-----------------|-----------------------|
| | | диаметр | толщина | | | |
| 1 | Полиэтилен низкой плотности | 50 | 1 | 1-додецил-2,3-диметилпиразолийнитрат | 2 | $2,4 \cdot 10^9$ |
| 2 | Полипропилен | 50 | 1 | То же | 2 | $3,1 \cdot 10^9$ |
| 3 | Полистирол | 58 | 2 | То же | 2 | $5,0 \cdot 10^9$ |
| 4 | Полибутадиенстирол | 58 | 2 | То же | 2 | $5,6 \cdot 10^9$ |
| 5 | Полиакрилонитрилбутадиенстирол | 58 | 2 | 1-додецил-2,3-диметилпиразолиййодид | 3 | $7,8 \cdot 10^9$ |
| 6 | Полиэтилен высокой плотности | 50 | 1 | 1-додецил-2,3-диметилпиразолийбензолсульфонат | 2 | $9,6 \cdot 10^9$ |

Примеры 7—27. Соли пиразолия наносят на поверхность полимеров так же, как в примерах 1—6, затем определяют ρ_s . Результаты приведены в табл. 2.

Пример 28. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 0,5 вес. % 1-октадецил-2-оксизтил-3-метилпиразолийхлорида на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин.

Полученные образцы обладают $\rho_s 8,0 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют $\sigma_t 122 \text{ кг/см}^2$, $\sigma_p 130 \text{ кг/см}^2$ и $\epsilon 600\%$.

Пример 29. Полиэтилен высокой плотно-

сти смешивают с 2,0 вес. % 1-октадецил-2-оксизтил-3-метилпиразолийхлорида на вальцах при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 3,0 \cdot 10^{10}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют $\sigma_t 236 \text{ кг/см}^2$, $\sigma_p 125 \text{ кг/см}^2$ и $\epsilon 280\%$.

Примеры 30—33. Соли пиразолия вводят в полимер так же, как в примере 28. Свойства образцов приведены в табл. 3.

Примеры 34—39. Соли пиразолия вводят в полимер так же, как в примере 29. Свойства образцов приведены в табл. 3.

Таблица 2

| Пример, № | Полимер | Антистатик | Концен- трация, % | ρ_s полиме- ра, ом |
|--------------|--|--|----------------------|----------------------------|
| 7 | Полиэтилен низ- кой плотности | 1-Октил-2,3-полиоксиэтил пиразо- лий хлорид*) | 1,0 | $2,0 \cdot 10^9$ |
| 8 | То же | 1-Октадецил-2-оксиэтил-3-метил- пиразолийхлорид | 0,1 | $4,6 \cdot 10^9$ |
| 9 | То же | 1-Нафтенил-2-метил-3-пентилпира- золийхлорид | 0,5 | $8,1 \cdot 10^7$ |
| 10 | То же | 1-Нафтенил-2,3-полиоксиэтилпира- золийбромид**) | 0,5 | $2,7 \cdot 10^8$ |
| 11 | То же | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий- бромид | 2,0 | $6,0 \cdot 10^7$ |
| 12 | Полиэтилен высо- кой плотности | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпира- золийсульфат | 2,0 | $9,0 \cdot 10^7$ |
| 13 | То же | 1-Октил-2,3-диметилпиразолийсуль- фат | 2,0 | $7,4 \cdot 10^8$ |
| 14 | То же | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий- перхлорат | 1,0 | $1,1 \cdot 10^9$ |
| 15 | То же | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпира- золийперхлорат | 2,0 | $9,6 \cdot 10^7$ |
| 16 | Полистирол | 1-Додецил-2-оксиэтил-3-н-бутилпи- разолийметилсульфат | 2,0 | $4,6 \cdot 10^8$ |
| 17 | То же | 1-Нафтенил-2-пентил-3-оксиэтилпи- разолийметилсульфат | 2,0 | $1,4 \cdot 10^8$ |
| 18 | Полистирол | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийди- метафосфат | 1,0 | $6,0 \cdot 10^8$ |
| 19 | Полибутадиенсти- рол | 1-Додецил-2,3-диоксиэтилпиразо- лийдимерафосфат | 0,5 | $3,0 \cdot 10^8$ |
| 20 | То же | 1-Октадецил-2,3-диметилпиразолий- ацетат | 2,0 | $9,0 \cdot 10^7$ |
| 21 | То же | 1-Додецил-2,3-диоксиэтилпиразолий- ацетат | 2,0 | $6,0 \cdot 10^7$ |
| 22 | То же | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийбу- тират | 2,0 | $1,0 \cdot 10^8$ |
| 23 | Полиакрилонит- рилбутадиен- стирол | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпиразо- лийбутират | 1,0 | $6,0 \cdot 10^8$ |
| 24 | То же | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий- лаурат | 2,0 | $8,7 \cdot 10^8$ |
| 25 | То же | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолий- миристат | 2,0 | $1,0 \cdot 10^9$ |
| 26 | То же | 1-Октадецил-2,3-диоксиэтилпира- золийстеарат | 2,0 | $4,3 \cdot 10^8$ |
| 27 | То же | 1-Октадецил-2-пентил-3-оксиэтил- пиразолийстеарат | 3,0 | $3,0 \cdot 10^8$ |

* $x+Y=50$ ** $x+Y=20$

Таблица 3

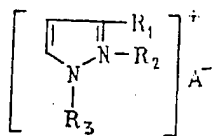
| Пример, № | Полимер | Антистатик | Количество антистатика, введенного в полимер, вес. % | Свойства полимера | | | |
|-----------|------------------------------|---|--|------------------------|--|--|----------------|
| | | | | ρ_{25}° Ом | $\frac{\sigma_{25}^{\circ}}{\text{кг см}^2}$ | $\frac{\sigma_{25}^{\circ}}{\text{кг см}^2}$ | $\epsilon, \%$ |
| 30 | Полиэтилен низкой плотности | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийбромид | 1,0 | $6,0 \cdot 10^9$ | 118 | 132 | 570 |
| 31 | То же | 1-Октадецил-2,3-диоксипиразолийсульфат | 2,0 | $3,0 \cdot 10^9$ | 115 | 130 | 550 |
| 32 | То же | 1-Октил-2,3-полиоксипиразолийхлорид *) | 2,0 | $1,4 \cdot 10^{10}$ | 124 | 138 | 600 |
| 33 | То же | 1-Нафтенил-2-пентил-3-оксипиразолийметилсульфат | 0,5 | $9,3 \cdot 10^9$ | 120 | 140 | 610 |
| 34 | Полиэтилен высокой плотности | 1-Додецил-2,3-диоксипиразолийдиметафосфат | 1,0 | $7,0 \cdot 10^{10}$ | 240 | 130 | 290 |
| 35 | То же | 1-Октадецил-2,3-диоксипиразолийперхлорат | 1,0 | $2,0 \cdot 10^{10}$ | 235 | 135 | 260 |
| 36 | То же | 1-Октадецил-2,3-диметилпиразолийацетат | 2,0 | $4,0 \cdot 10^{10}$ | 245 | 140 | 230 |
| 37 | То же | 1-Октадецил-2-пентил-3-оксипиразолийстеарат | 6,0 | $1,6 \cdot 10^{10}$ | 220 | 126 | 160 |
| 38 | То же | 1-Додецил-2,3-диметилпиразолийбутират | 4,0 | $4,0 \cdot 10^9$ | 230 | 145 | 195 |
| 38 | То же | 1-Октил-2,3-полиоксипиразолийхлорид | 8,0 | $3,1 \cdot 10^9$ | 225 | 126 | 150 |

* $x+y=50$

Предмет изобретения

Способ понижения электризуемости термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу солей N-гете-

роциклических соединений, отличающийся тем, что, с целью улучшения антистатических свойств полимеров, в качестве солей N-гетероциклических соединений применяют соли пиразолия следующей формулы



где R_1 —алкил C_1 — C_5 или $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$;

R_2 —алкил C_1 — C_5 или $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$,
($x+y=1-50$);

R_3 — C_8 — C_{18} -алкил или нафтенил,
 $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-,$
 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ или ацил
 $\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, (n=0-16).$

Составитель А. Кулакова

Редактор Н. Спиридонова

Техред О. Гуменюк

Корректор А. Степанова

Заказ 2343/11

Изд. № 1290

Тираж 565

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2